PARIJS

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

AO 9640

Article principal
recouvrant en partie

la THESE présentée
pour l'obtention
du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par Monsieur Alexandre NOVAK

Sujet de la thèse

LA SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA LIAISON HYDROGENE A L'ETAT SOLIDE

soutenue le 17 février 1975

devant la Commission d'examen composée de

M. CURIEN	Président
Mlle. JOSIEN M. DAUDEL	Examinateurs
M. HADZI M. SANDORFY	Invités

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

AO 9640

Article principal
recouvrant en partie

la THESE présentée
pour l'obtention
du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par Monsieur Alexandre NOVAK

Sujet de la thèse

LA SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA LIAISON HYDROGENE A L'ETAT SOLIDE

soutenue le 17 février 1975

devant la Commission d'examen composée de

M. CURIEN	Président
Mlle. JOSIEN M. DAUDEL	Examinateurs
M. HADZI M. SANDORFY	Invités

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1974, n° 10, p. 1322.

N° 202. — SPECTRES RAMAN DES ACIDES CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH ET CD_3COOD A L'ÉTAT POLYCRISTALLIN A 90 °K (*),

par René Foglizzo et Alexandre Novak.

(Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.)

(Manuscrit reçu le 26.6.74.)

SOMMAIRE

Les spectres Raman de 4 000 à 40 cm^{-1} des acides CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH et CD_3COOD à l'état polycristallin ont été étudiés. Une attribution des vibrations intramoléculaires est proposée et les données Raman et infrarouges sont comparées. Sept bandes dues aux modes externes dont cinq correspondraient aux vibrations intermoléculaires de la liaison hydrogène O — H ... O ont été identifiées. Les structure et largeur des bandes νOH et νOD sont discutées; l'interprétation des sous-bandes en termes de combinaisons des vibrations intramoléculaires est confirmée. La demi-largeur de la bande νOH peut être réduite d'un ordre de grandeur avec l'abaissement de la température et la deutériation, ce qui montre que l'anharmonicité du vibrateur νOH représente le facteur déterminant la largeur intrinsèque.

SUMMARY

The Raman spectra of polycrystalline samples of CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH and CD_3COOD at 90 °K have been investigated in the 4 000 to 40 cm^{-1} range. An assignment of the intramolecular vibrations is given; the Raman and infrared data are compared. Seven bands due to external vibrations five of which correspond to intermolecular O — H ... O hydrogen bond vibrations have been identified. The structure and band-width of OH and OD stretching bands are discussed; the interpretation of the sub-bands in terms of combinations and overtones of intramolecular vibrations is confirmed. The half-bandwidth of the OH stretching band can be reduced an order of magnitude by lowering the temperature and by deuteration. The anharmonicity of the νOH oscillator appears thus to be the factor determining the intrinsic bandwidth.

Introduction.

Dans ce mémoire, nous présentons une étude par spectroscopie Raman de l'acide acétique et de ses dérivés deutériés à l'état polycristallin afin de compléter nos recherches antérieures sur les mêmes composés ([1-4]). Le but de ce travail est, d'une part, de vérifier l'attribution proposée à partir des spectres infrarouges des cristaux ([2]) et d'autre part d'examiner à nouveau le problème de la structure et de la largeur des bandes dues aux vibrations νOH et νOD étant donné les différentes interprétations suggérées récemment ([5, 6]). Aucun spectre Raman d'acide acétique cristallisé n'a été publié antérieurement, exception faite de la région νOD de l'acide CH_3COOD ([7]).

(*) Ce travail fait partie de la thèse de doctorat ès sciences physiques de M. Alexandre Novak, n° AO 9640, CNRS, 15, quai Anatole-France, Paris, 7e.

Discussion et résultats.

A. — *Structure cristalline et classement des vibrations.*

La structure cristalline de l'acide acétique a été déterminée à nouveau récemment par diffraction de rayons X ([8]) et de neutrons ([9]). Les deux études ont été effectuées à basse température, respectivement à — 190 °C et à — 140 °C; les résultats cristallographiques sont donc comparables aux données spectroscopiques.

Le cristal est orthorhombique, sa symétrie est celle du groupe spatial $Pna2_1 — C_{2v}^9$ et la maille élémentaire contient quatre molécules. Les molécules CH_3COOH s'associent entre elles en chaînes infinies par des liaisons hydrogène O — H ... O dont la distance O ... O est de 2,631 Å.

Les forces intermoléculaires étant plus faibles que les forces intramoléculaires, nous distinguons 72 vibrations internes et 21 vibrations externes toutes actives en Raman. En d'autres termes, chacune des 18 vibrations fondamentales de la molécule CH_3COOH peut éclater en quatre composantes dans le cristal. Les vibrations externes se divisent approximativement en douze vibrations de rotation R′ et neuf vibrations de translation T′. Nous classons les vibrations intramoléculaires comme pour le monomère ([7]), d'une part en vibrations planes A′ et hors du plan A″ et d'autre part en neuf vibrations du groupement CH_3, trois vibrations du groupement OH et six vibrations du squelette.

B. — *Attribution des spectres.*

Région 4 000-2 000 cm^{-1}.

Les spectres Raman des quatre espèces isotopiques sont présentés sur la figure 1. Ils montrent bien leur nature complémentaire des spectres infrarouges : les bandes νCH_3 sont intenses tandis que celles du groupement OH sont faibles contrairement à ce qui se passe en absorption ([2]). Le spectre de l'acide CH_3COOD permet d'identifier aisément les trois bandes fondamentales du groupement méthyle, $\nu'_s CH_3$, $\nu_a CH_3$ et $\nu_s CH_3$, dont les fréquences sont les mêmes que celles de l'acide CH_3COOH (tableau I).

TABLEAU I

Spectres Raman des acides CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH *et* CD_3COOD *à* 90 °K.

CH_3COOH	CH_3COOD	Attribution	CD_3COOH	CD_3COOD	Attribution
3 033 F	3 034 F	ν'_sCH_3			
			3 025 tf		$\nu C=O + \delta OH$
2 994 F	2 995 F	ν_aCH_3			
2 945 TF	2 945 TF	ν_sCH_3			
2 920 ép					
2 900 f		νOH	2 910 f, l		νOH
2 870 f		$\delta OH + \delta_aCH_3$			et
2 800 f, l		2 δOH	2 825 f, l		2 δOH
2 679 f		$\delta OH + \nu C-O$	2 662 m		$\delta OH + \nu C-O$
2 627 f		$\nu C-O + \delta_sCH_3$			
2 544 tf		2$\nu C-O$	2 557 f		2$\nu C-O$
			2 280 TF	2 280 TF	ν'_sCD_3
			2 244 TF	2 243 TF	ν_aCD_3
			2 198 TF	2 205 F	ν_sCD_3
			2 130 F		et
			2 120 TF	2 116 TF	2 δ_sCD_3
			2 107 ép	2 100 f	$\delta_aCD_3 + \delta_oCD_3$
			2 087 m	2 082 m	2 δ_sCD_3
	2 217 ép				
	2 194 m	νOD		2 194 ép	νOD
				2 155 F	$\delta OD + \delta_sCD_3$
	2 129 f	2 δOD		2 130 ép	2 δOD
	2 079 f	$\rho_sCH_3 + \delta OD$			
1 757 f	1 756 f		1 757 m	1 746 f	comb.
1 657 F	1 650 ép	$\nu_{C=O}$	1 648 ép	1 648 ép	$\nu_{C=O}$
1 642 m	1 645 F		1 642 F	1 644 F	
			1 464 tf		
1 450 m	1 448 m	δ_aCH_3			
	1 440 tf			1 430 tf	
1 421 F	1 419 F	δ'_sCH_3			
			1 436 f		δOH
			1 406 tf		
1 372 f		δ_sCH_3			
1 354 f					
	1 333 ép			1 363 f	
1 273 m	1 325 F	$\nu C-O$	1 283 f	1 340 f	$\nu C-O$
			1 264 tf	1 327 tf	
	1 286 f		1 232 tf		
	1 274 f				
	1 225 ép				
			1 092 F	1 099 F	δ_sCD_3
	1 081 m	δOD		1 090 f	δOD
			1 055 F	1 053 m	δ_aCD_3
			1 034 m	1 021 m	δ'_sCD_3
			1 015 m		
1 019 f	1 013 f	ρ_sCH_3			
			943 tf		
920 m		γOH	926 tf		γOH
	900 f				
905 TF	862 TF	$\nu C-C$	848 TF	808 TF	$\nu C-C$
890 f	852 f			795 f	
			837 F	841 F	ρ_sCD_3
				685 tf	
	683 f	γOD		673 tf	γOD
	659 tf				
633 F	605 m	δCOO	614 m	589 m	δCOO
			608 m		
597 m	584 m	γCCO	512 m	507 f	γCCO
451 m	445 m	δCCO	405 m	400 m	δCCO

(*) Les bandes dues aux vibrations externes sont observées à : 196 f, 135 ép, 119 F, 96 m, 86 m, 57 F et 51 F pour CH_3COOH et à 187 f, 130 ép, 118 F, 91 f, 54 F et 48 F pour CD_3COOD.

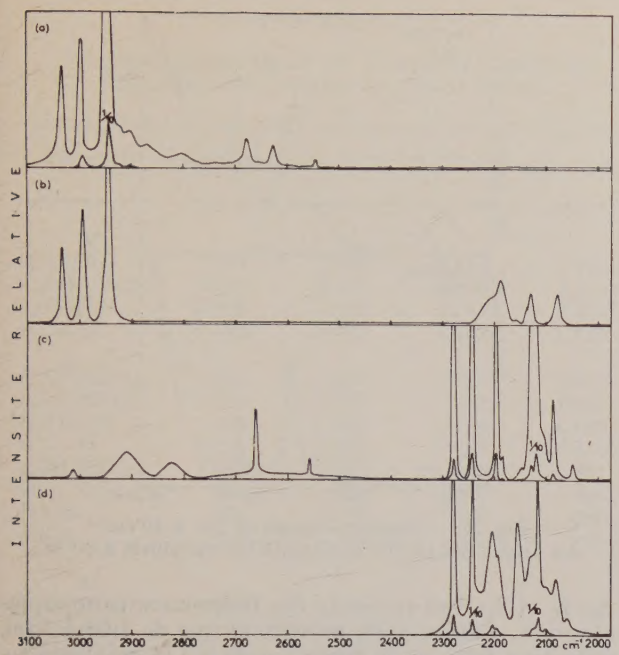

Fig. 1. — Spectres Raman de 3 100 à 2 000 cm^{-1} des acides acétiques cristallisés à 90 °K (*a*) CH_3COOH; (*b*) CH_3COOD; (*c*) CD_3COOH et (*d*) CD_3COOD.

La région νCD est plus complexe à cause de la résonance de Fermi entre les vibrations $\nu_s CD_3$ et $2\,\delta_s CD_3$ donnant naissance aux bandes intenses à 2 198 et 2 130-2 120 cm^{-1}, comme le montre le spectre de l'acide CD_3COOH. En outre, les combinaisons des modes $\delta_a CH_3$ et $\delta_s CH_3$ apparaissent plus ou moins fortes. Le spectre du cristal CD_3COOD se complique davantage : d'une part, on y observe les bandes du groupement OD analogues à celles de l'acide CH_3COOD, d'autre part, de nouvelles combinaisons de type $\delta_s CD_3 + \delta OD$ sont sans doute à l'origine d'une bande intense vers 2 155 cm^{-1}. La structure des bandes νOH et νOD sera discutée dans le paragraphe C.

Région 2 000-400 cm^{-1}.

La figure 2 présente cette région du spectre des acides acétiques cristallisés à basse température. L'attribution du doublet vers 1 650 cm^{-1}, peu sensible à la deutériation, à la vibration νC = O est certaine; les fréquences Raman et infrarouges sont pratiquement identiques, contrairement à ce qu'on observe pour le dimère cyclique où l'écart des fréquences νC = O A_g et B_u peut atteindre 50 cm^{-1} (2).

Le comportement des bandes entre 1 500 et 1 200 cm^{-1} dues aux vibrations δCH_3, δOH et νC — O est le même qu'en infrarouge. Seule la vibration νC — O persiste à 1 340 cm^{-1} sur le spectre de l'acide CD_3COOD. Elle se couple avec le mode δOH de la molécule CD_3COOH en donnant naissance aux bandes de faible intensité à 1 436 et 1 283 cm^{-1}. Le mode νC — O remonte à 1 325 cm^{-1} sur le spectre

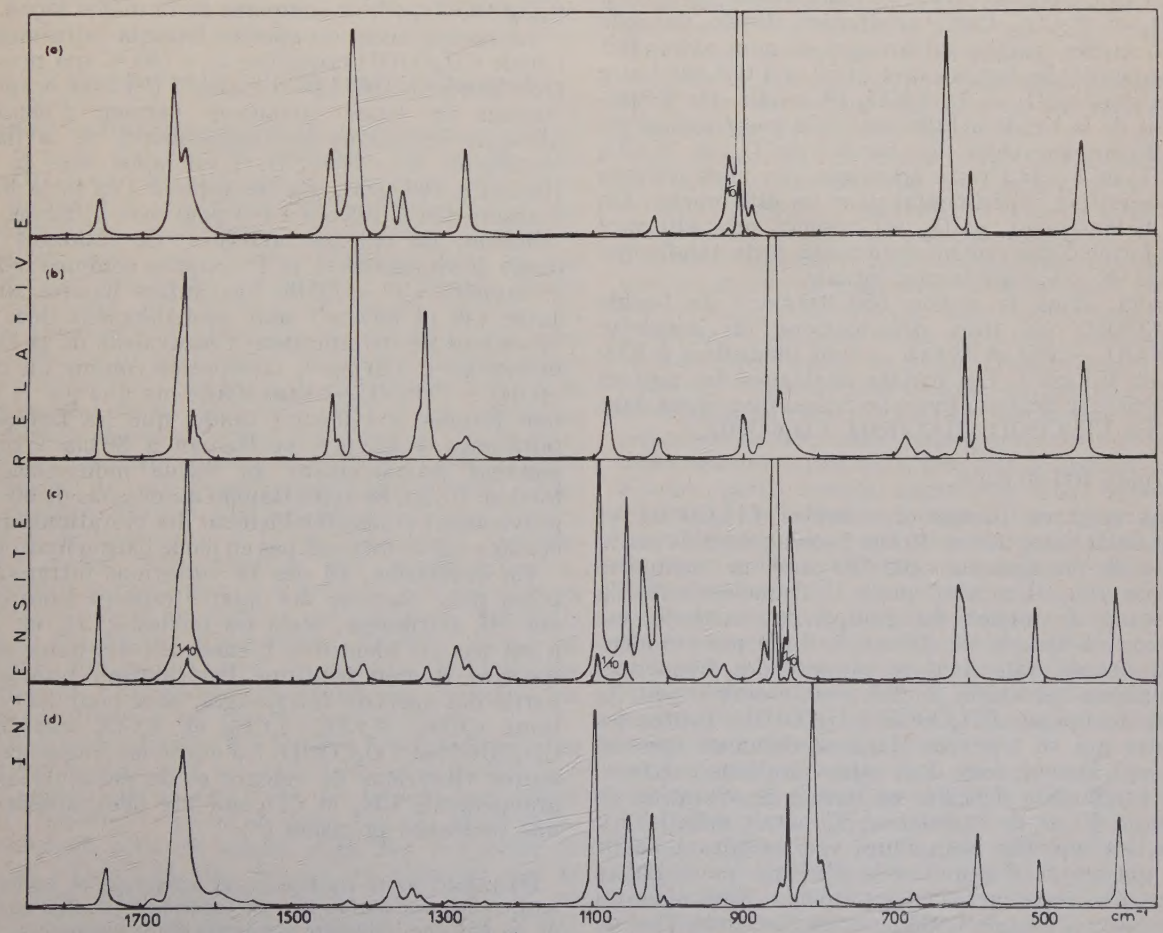

Fig. 2. — Spectres Raman de 1 850 à 350 cm^{-1} des acides acétiques cristallisés à 90 °K (*a*) CH_3COOH; (*b*) CH_3COOD; (*c*) CD_3COOH et (*d*) CD_3COOD.

du dérivé CH_3COOD repoussant le niveau $\delta_s CH_3$ vers les hautes fréquences; enfin, il se couple de nouveau avec la vibration δOH de l'acide CH_3COOH et sa fréquence s'abaisse à 1 273 cm^{-1} tandis que la déformation $\delta_s CH_3$ apparaît sous forme d'un doublet à 1 372-1 354 cm^{-1}.

Les bandes intenses à 1 450 et 1 421 cm^{-1}, peu sensibles à la deutériation du groupement OH, qui disparaissent après la substitution du groupement CH_3 par le groupement CD_3, sont attribuées aux vibrations $\delta_a CH_3$ et $\delta'_s CH_3$ ou vice versa. D'autres bandes de faible intensité sont dues à des combinaisons sans que nous puissions préciser les vibrations fondamentales correspondantes.

Dans la région entre 1 200 et 650 cm^{-1} de l'acide CH_3COOH, quatre vibrations fondamentales, $\rho_a CH_3$, $\rho_s CH_3$, γOH et νC — C, sont attendues. Nous identifions un seul balancement $\rho_s CH_3$ à 1 019 cm^{-1} et le mode γOH à 920 cm^{-1}, les raies correspondantes étant assez faibles. Par contre, la raie à 905 cm^{-1} attribuée à la vibration νC — C est la plus intense du spectre.

La même région spectrale du dérivé CH_3COOD comporte une nouvelle bande à 1 081 cm^{-1}, due à la vibration δOD qui se couple sans doute avec la vibration νC — C dont la fréquence diminue jusqu'à 862 cm^{-1}. La bande γOD est identifiée à 683 cm^{-1} et sa faible intensité fait contraste avec la forte absorption infrarouge γOD à 678 cm^{-1} [2].

Sur les spectres des cristaux CD_3COOH et CD_3COOD (fig. 2), nous attribuons les fortes bandes vers 1 095, 1 055 et 1 030 cm^{-1} aux vibrations $\delta_s CD_3$, $\delta_a CD_3$ et $\delta'_s CD_3$. Cette attribution diffère de celle basée sur les spectres infrarouges où nous avons fait correspondre les bandes vers 1 050 et 1 035 cm^{-1} aux vibrations $\delta_s CD_3$ et δ_a, $\delta_s' CD_3$ [2] tandis que l'équivalent de la bande à 1 095 cm^{-1} n'a pas été observé. La distinction entre les bandes $\delta_a CD_3$ et $\delta'_s CD_3$ ($\delta_a CH_3$ et $\delta'_s CH_3$) reste arbitraire car nous n'avons aucun critère expérimental pour les différencier. Un seul balancement, $\rho_s CD_3$, est observé vers 840 cm^{-1} sous forme d'une raie moyennement forte tandis que la raie νC — C reste la plus intense.

Enfin, dans la région 650-400 cm^{-1} de l'acide CH_3COOH, les trois déformations du squelette — δCOO, γCOO et δCCO — sont identifiées à 633, 597 et 451 cm^{-1}. Les bandes analogues des espèces deutériées se déplacent vers les basses fréquences dans la série CH_3COOD, CD_3COOH, CD_3COOD.

Région 400-40 cm^{-1}.

Les spectres Raman des acides CH_3COOH et CD_3COOD entre 220 et 40 cm^{-1} sont présentés sur la figure 3; le domaine 400-220 cm^{-1} ne comporte aucune raie. Un seul mode intramoléculaire, la vibration de torsion du groupement méthyle, est attendu au-dessous de 400 cm^{-1}; il n'a pas été identifié; aucune raie dont le rapport des fréquences isotopiques est voisin de $2^{1/2}$ n'est observée pour la paire isotopique CH_3COOH/CD_3COOD. Toutes les bandes qui se trouvent dans ce domaine spectral (tableau I) sont donc dues aux vibrations externes. Une attribution détaillée en termes de vibration de rotation R′ et de translation T′ paraît difficile. En effet, les rapports isotopiques ν/ν' calculés à partir des masses et des moments d'inertie moléculaires supposant les mouvements purement rotatoires ou translatoires sont de 1,035 pour les vibrations T′ et de 1,05, 1,06 et 1,08 respectivement pour les vibrations R′ autour des axes des moments d'inertie principaux

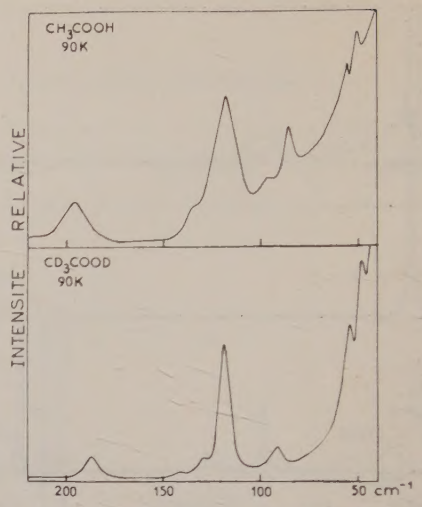

Fig. 3. — Spectres Raman de 220 à 40 cm^{-1} des acides CH_3COOH et CD_3COOD cristallisés à 90 °K.

I_A, I_B et I_C. Les rapports des fréquences isotopiques observés, d'autre part, ne varient que de 1,04 à 1,06, exception faite de la forte bande à 118 cm^{-1} qui ne se déplace pratiquement pas lorsqu'on deutérie totalement la molécule CH_3COOH. Elle doit correspondre à une vibration qui ne met pas en jeu le groupement méthyle; par exemple, la vibration de torsion A_u du dimère $(CH_3COOH)_2$ à 50 cm^{-1}, dont la fréquence est la même pour le dérivé $(CD_3COOH)_2$ [10] se comporte de la même façon.

La comparaison du spectre lointain infrarouge de l'acide CH_3COOH cristallisé à — 180 °C qui présente trois bandes à 198, 126 et 82 cm^{-1} [11] avec le spectre Raman de basse fréquence permet d'identifier quelques vibrations intermoléculaires de la liaison hydrogène O — H ... O. C'est ainsi que la raie Raman à 196 cm^{-1}, qui correspond à la forte bande d'absorption à 198 cm^{-1} [11] peut être attribuée à la vibration de valence ν(OH) ... O, résultant sans doute de vibrations R′ et T′ couplées comme l'indique le rapport $\nu/\nu' = 1{,}046$. Les autres bandes situées entre 140 et 80 cm^{-1} sont probablement dues aux vibrations de déformation; l'équivalent de la bande infrarouge à 126 cm^{-1}, interprétée comme un mode γ(OH) ... O [11], est sans doute masqué par la forte raie Raman à 119 cm^{-1} tandis que les fréquences infrarouge à 82 cm^{-1} et Raman à 86 cm^{-1} correspondent probablement au même mouvement de torsion. Enfin, les raies Raman au-dessous de 60 cm^{-1} proviennent vraisemblablement des vibrations « interchaîne » qui ne mettent pas en jeu la liaison hydrogène.

En conclusion, 16 des 18 vibrations intramoléculaires pour chacune des quatre espèces isotopiques ont été attribuées; seuls les modes $\rho_a CH_3$ et τCH_3 n'ont pas été identifiés. L'ensemble des données des spectres Raman confirme l'attribution proposée à partir des spectres infrarouges, sauf pour les vibrations $\nu_a CD_3$, $\delta'_s CD_3$, $\delta_a CD_3$ et $\delta_s CD_3$ des acides CD_3COOH et CD_3COOD. En outre, les fréquences des autres vibrations de valence et de déformation des groupements CH_3 et CD_3 ont été déterminées avec une meilleure précision (*).

(*) L'écart entre les fréquences infrarouge et Raman des cristaux dépasse parfois l'erreur expérimentale. Ceci peut être dû au fait que l'intensité maximale d'une composante infrarouge ne correspond pas nécessairement au maximum d'intensité de la même composante en Raman.

TABLEAU II

Fréquences fondamentales (*) des cristaux CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH *et* CD_3COOD *à 90 °K.*

Vibration	CH_3COOH	CH_3COOD	CD_3COOH	CD_3COOD
A′				
νOH(OD) ...	2 875	2 190	2 870	2 187
$\nu'_s CH_3(CD_3)$.	3 033	3 033	2 280	2 280
$\nu_s CH_3(CD_3)$.	2 945	2 945	2 144	2 144
νC = O	1 648	1 641	1 643	1 642
$\delta'_s CH_3(CD_3)$.	1 421	1 419	1 025	1 021
$\delta_s CH_3(CD_3)$.	1 360	1 390	1 092	1 099
δOH(OD) ...	1 418	1 076	1 420	1 090
νC — O	1 278	1 323	1 284	1 340
$\rho_s CH_3(CD_3)$.	1 020	1 011	836	841
νC — C	906	860	852	808
δCOO	634	606	608	590
δCCO	450	445	404	400
A″				
$\nu_a CH_3(CD_3)$.	2 995	2 994	2 244	2 243
$\delta_a CH_3(CD_3)$.	1 450	1 446	1 055	1 053
$\rho_a CH_3(CD_3)$.	1 049	1 046	920	924
γOH(OD) ..	923	678	920	672
γCCO	594	582	511	506

(*) Valeur moyenne des fréquences infrarouge et Raman lorsque les bandes correspondantes sont bien définies sur les deux spectres.

C. — *Structure et largeur des bandes* νOH *et* νOD.

Dans un travail antérieur (2), nous avons interprété les massifs d'absorption complexe des bandes νOH et νOD des acides acétiques en termes de résonances de Fermi entre ces vibrations fondamentales et des combinaisons provenant des vibrations intramoléculaires; nous avons ainsi confirmé dans ce cas particulier une hypothèse générale de Bratoz, Hadži et Sheppard (12). Depuis, Redington et Lin ont publié les spectres infrarouges des dimères isolés dans les matrices de gaz rares et ont essayé de réconcilier l'hypothèse des résonances de Fermi avec celle de la modulation de la vibration νOH par les vibrations intermoléculaires de la liaison hydrogène (13). D'autre part, les résultats obtenus par Grenié et coll. (6) grâce à l'emploi de l'espèce isotopique $CH_3C^{18}O^{18}OH$ piégée en matrice d'argon sont en désaccord avec l'attribution de Redington et Lin et confirment partiellement notre interprétation des sous-maximums. Signalons par ailleurs que la comparaison des spectres de l'acide piégé en matrice qui comporte différents types d'agrégats (monomère, dimères fermé et ouvert, oligomères) avec les spectres des cristaux contenant uniquement les molécules associées en chaînes infinies n'est pas toujours évidente.

Les spectres Raman des acides à l'état polycristallin peuvent contribuer à la compréhension de la structure des bandes νOH et νOD parce que les sous-maximums sont beaucoup mieux résolus qu'en absorption, notamment ceux du massif νOH. Sur le spectre de l'acide CD_3COOH (fig. 1*c*) où on n'attend que la vibration fondamentale νOH entre 4 000 et 2 400 cm^{-1}, on observe cinq bandes à 3 025, 2 910, 2 825, 2 662 et 2 557 cm^{-1}. Les bandes à 2 910 et 2 825 cm^{-1} ont une demi-largeur $\nu_{1/2}$ de 60 cm^{-1} et sont donc considérablement plus larges que les autres dont $\nu_{1/2}$ varie entre 15 et 20 cm^{-1}. Nous les attribuons à la vibration νOH en résonance de Fermi avec l'harmonique 2 δOH. Leurs fréquences sont un peu plus élevées que celles des bandes infrarouges analogues à 2 899 et 2 806 cm^{-1} (2), ce qui peut être dû aux différentes composantes fondamentales δOH provoquées par l'effet de corrélation du cristal: 1 404 cm^{-1} en absorption et 1 436 et 1 406 cm^{-1} en diffusion. L'hypothèse selon laquelle le doublet des bandes larges 2 910-2 825 cm^{-1} correspondrait aux vibrations fondamentales νOH doit être écartée: le spectre infrarouge d'un cristal mixte isotopique contenant environ 10 % d'acide CD_3COOH et 90 % d'acide CD_3COOD présente des bandes semblables bien que plus fines. Dans ces conditions, le couplage intermoléculaire est pratiquement supprimé. Les fréquences à 2 662 et 2 557 cm^{-1} sont très voisines des fréquences infrarouges qui ont déjà été attribuées respectivement aux combinaisons δOH + νC — O et 2νC — O (2). Enfin, la seule combinaison binaire des vibrations internes qui pourrait correspondre à la bande à 3 025 cm^{-1} est la somme des fréquences fondamentales νC = O + δOH.

Le spectre Raman entre 2 700 et 2 500 cm^{-1} de l'acide CH_3COOH présente, outre les combinaisons δOH + νC — O et 2νC — O (tableau I), une nouvelle bande à 2 627 cm^{-1} qui doit être attribuée — comme en infrarouge — à la combinaison νC — O + $\delta_s CH_3$. Ce sont ces trois bandes dont l'attribution a été confirmée par Grenié et coll. (6). Dans la région des fréquences supérieures à 2 500 cm^{-1}, on observe une autre nouvelle bande à 2 870 cm^{-1} qui doit être interprétée comme une combinaison δOH + $\delta_a CH_3$. Les bandes dans ce domaine sont moins bien résolues et il y a un recouvrement avec les bandes très intenses du groupement méthyle.

La région νOD de l'acide CH_3COOD a été étudiée en Raman et en infrarouge en fonction de la température. La figure 4 présente les massifs νOD à une température voisine du point de fusion du cristal et à basse température. Les caractéristiques principales sont les mêmes en absorption et en diffusion : à haute température, on observe une forte bande vers 2 230 cm^{-1} attribuée à la vibration fondamentale νOD et deux bandes de faible intensité vers 2 120 et 2 060 cm^{-1} interprétées comme harmonique 2 δOD et combinaison δOD + $\rho_s CH_3$. Une diminution de la température fait baisser la fréquence νOD et monter celles des combinaisons. L'intensité des combinaisons, d'autre part, semble augmenter aux dépens de l'intensité de la bande fondamentale. Ce comportement s'explique aisément en admettant une résonance de Fermi entre ces niveaux qui se rapprochent avec l'abaissement de la température. Rappelons qu'un renforcement de la liaison hydrogène a lieu à basse température, notamment pour les systèmes coopératifs qui — comme les molécules d'acide acétique — forment des chaînes infinies (14); dans ce cas seules les fréquences νOH et νC = O diminuent tandis que toutes les autres augmentent (2).

La différence entre les spectres infrarouge et Raman concerne surtout la bande νOD. En Raman, elle présente une épaule qui devient bien prononcée à basse température. La bande νOD, dont la demi-largeur est de 80 cm^{-1} à 280 °K, possède deux composantes à 2 217 et 2 194 cm^{-1} à 50 °K; si elles étaient bien résolues, la demi-largeur de chacune ne dépasserait pas 20 cm^{-1}. La deuxième composante à 2 217 cm^{-1} pourrait être due à l'effet de corrélation

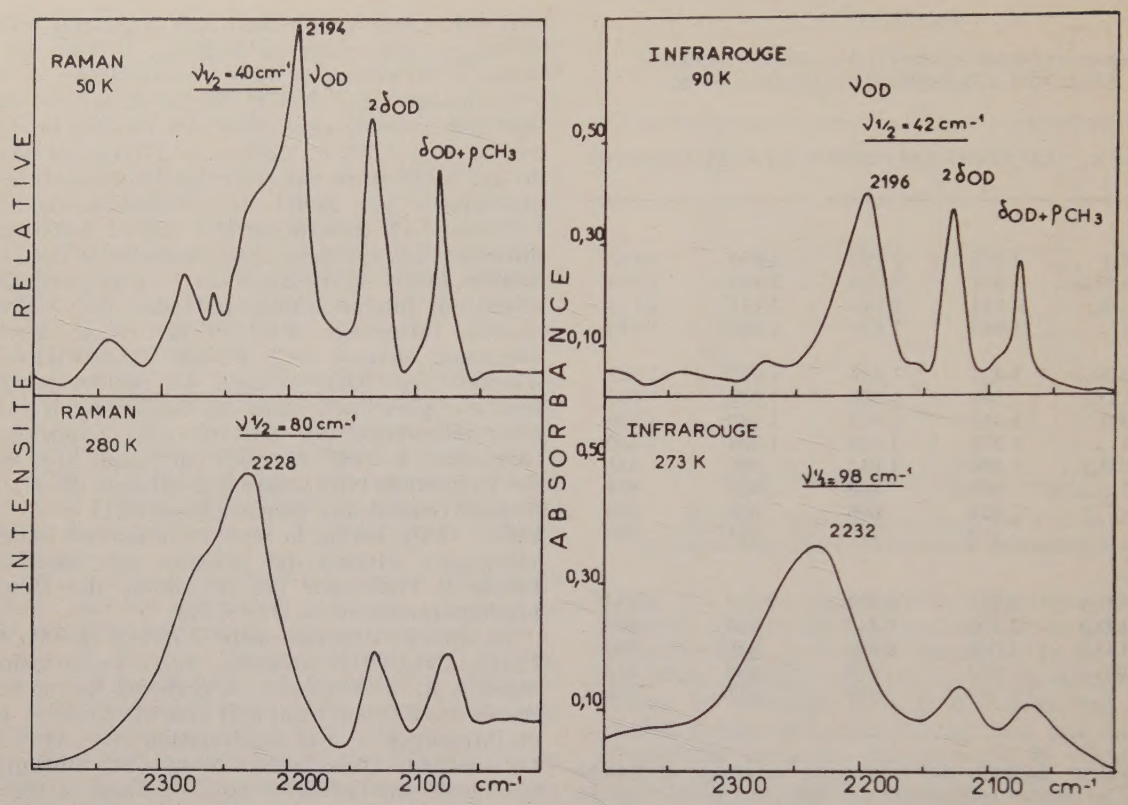

Fig. 4. — La région νOD infrarouge et Raman de l'acide CH_3COOD à différentes températures.

du cristal. Cependant, nous n'avons pas pu confirmer cette hypothèse en utilisant la technique de dilution isotopique en Raman. La bande infrarouge νOD, d'autre part, ne présente pas ce comportement. Remarquons enfin qu'aucune relation simple n'a pu être obtenue entre la position des sous-maximums et les fréquences des vibrations intermoléculaires de la liaison hydrogène. En particulier, lorsqu'on passe de CH_3COOH à CH_3COOD, les basses fréquences ne changent pratiquement pas tandis que l'écart des fréquences entre la bande fondamentale et celles des sous-maximums varie considérablement. De même, la disparition complète de deux sous-maximums quand on remplace l'acide CH_3COOH par CD_3COOH ne peut pas être imputable à la liaison hydrogène.

En conclusion, les résultats obtenus permettent d'affirmer que la structure des massifs νOH et νOD est due à des combinaisons de vibrations internes. Leur intensité importante par rapport à celle de la bande fondamentale peut s'expliquer soit par des résonances de Fermi, soit par un certain caractère νOH ou νOD de ces combinaisons. Rappelons que le spectre infrarouge du chloroforme complexé avec la triéthylamine à basse température comporte une seule harmonique — 2 δCH de type A_1 — donnant naissance à une bande intense vers 2 500 cm^{-1}. Cette harmonique se comporte en fréquence comme la vibration fondamentale δCH et en intensité comme la vibration νCH, étant de type A_1 [15]. Dans le cas de l'acide CH_3COOH, la vibration δOH, contrairement à la vibration δCH, n'est pas localisée, mais répartie parmi plusieurs autres modes : on a déjà montré que les vibrations δOH, νC — O et $\delta_s CH_3$ étaient plus ou moins couplées [1, 2]. Dans ces conditions, les harmoniques 2 δOH, 2 νC — O et 2 $\delta_s CH_3$ ainsi que les combinaisons δO — H + νC — O, δOH + $\delta_s CH_3$, νC — O + $\delta_s CH_3$ peuvent apparaître plus ou moins intenses; quatre de ces modes ont été observés sous forme de bandes dont l'intensité est comparable à celle de la bande fondamentale.

La largeur, d'autre part, doit surtout être imputée à l'anharmonicité du vibrateur OH engagé dans la liaison hydrogène. La demi-largeur de la bande νOH qui est voisine de 300 cm^{-1} pour le cristal d'acide CH_3COOH à 273 °K [$\nu_{1/2} = 420$ cm^{-1} pour le dimère $(CH_3COOH)_2$ à l'état gazeux à 300 °K] peut être réduite à 20 cm^{-1} pour une composante νOD Raman du cristal CH_3COOD à 50 °K. L'abaissement de la température et la deutériation sont donc les facteurs principaux qui font diminuer la largeur intrinsèque de la bande νOH et dans les deux cas l'anharmonicité du vibrateur νOH est censée diminuer. L'abaissement de la température modifie aussi la distribution de Boltzmann des vibrations mettant en jeu la distance O . . . O. Ce facteur contribue aussi à la diminution de la largeur, mais probablement moins que les deux autres. Enfin, le désordre de structure peut jouer un rôle important dans la largeur de la bande comme le témoignent les spectres Raman du liquide CH_3COOD qui comporte des dimères cycliques et des oligomères : la demi-largeur de la bande νOD à 2 320 cm^{-1} est au moins trois fois plus grande à 300 °K que pour le cristal à une température peu différente, 280 °K [7].

Conditions expérimentales.

Les préparation et purification des acides CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH et CD_3COOD ont déjà été décrites [1]. Les spectres Raman ont été

enregistrés sur un spectromètre Coderg PH O équipé d'un laser à argon ionisé CRL, modèle 52, dont la raie à 4 880 Å, utilisée comme raie excitatrice, avait une puissance de 1 W. Les composés étaient examinés à l'état polycristallin en tubes scellés sous vide. Le cryostat utilisé était constitué essentiellement d'une tête réfrigérante modèle « Cryodine «, construite par Cryogenic Technology Inc. utilisant l'hélium gazeux en circuit fermé comme réfrigérant; la température était définie à $\pm$ 5 °K. Aucune correction tenant compte de la réponse du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde n'a été apportée à la mesure des intensités relatives des raies. La largeur spectrale de fente était comprise entre 8 et 1 cm^{-1} suivant l'intensité des raies considérées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haurie et A. Novak. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 111 et 146.

(2) M. Haurie et A. Novak. — *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 1217.

(3) M. Haurie et A. Novak. — *J. Chim. phys.*, 1967, **64**, 679.

(4) M. Haurie et A. Novak. — *C.R.*, 1967, **264** *A*, *B*, 694.

(5) R. L. Redington et K. C. Lin. — *J. chem. Phys.*, 1971, **54**, 4111.

(6) Y. Grenie, J.-C. Cornut et J.-C. Lassegues. — *J. chem. Phys.*, 1971, **55**, 5844.

(7) R. Foglizzo et A. Novak. — *Advances in Raman Spectroscopy I*, Heyden and Son Ltd, London, 1973, p. 515.

(8) I. Nahringbauer. — *Acta chem. scand.*, **24**, 453.

(9) Per-Gunner Jönsson. — *Acta crystallogr.*, 1971, *B* **27**, 893.

(10) G. L. Carlson, R. E. Witkowki et W. G. Fateley. — *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**, 1117.

(11) R. J. Jakobsen, Y. Mikawa et J. W. Brasch. — *Spectrochim. Acta*, 1967, **23** *A*, 2199.

(12) S. Bratoz, D. Hadzi et N. Sheppard. — *Spectrochim. Acta*, 1956, **8**, 249.

(13) Y. Marechal et A. Witkowski. — *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 3697.

(14) A. Novak, P. Saumagne et L. D. C. Bok. — *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 1385.

(15) W. E. Thompson et G. C. Pimentel. — *Z. Elektrochem.*, 1960, **64**, 748.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique.*
Dépôt légal 4e trimestre 1974. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.